

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06087765 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 03 . 94**

(51) Int. Cl. **C07B 63/02**  
**C07C 7/152**  
**C07C 15/02**  
**C07C 17/38**  
**C07C 25/10**  
**C07C 37/88**  
**C07C 39/07**  
**C07C205/07**  
**C07C205/12**  
**C08B 37/16**

(21) Application number: **03171951**

(22) Date of filing: **18 . 06 . 91**

(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL ENSUIKO SUGAR  
REFINING CO LTD**

(72) Inventor: **UEMASU ISAMU  
TAKAHASHI HIDEKI**

(54) **METHOD FOR SEPARATING BENZENE  
TRISUBSTITUTED ISOMER AND AGENT FOR  
INTERCALATING SEPARATION USED FOR THE  
SAME METHOD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To highly selectively separate an isomer from a mixture of benzene trisubstituted isomers.

CONSTITUTION: A mixture of benzene trisubstituted isomers is brought into contact with a substitution type

cyclodextrin in which at least one hydrogen of hydroxyl group of  $\alpha$ -,  $\beta$ -or  $\gamma$ -cyclodextrin is replaced with a specific substituent group such as glucosyl group or maltosyl group so that an intercalation complex of the isomer of the substitution type cyclodextrin is highly selectively formed and then the intercalation complex is extracted with a solvent or heated, dissociated and separated or extracted with a solvent to release the isomer from the intercalation complex.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87765

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 63/02	B	7419-4H		
C 0 7 C 7/152				
15/02		9280-4H		
17/38				
25/10		9280-4H		

審査請求 有 請求項の数 2(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-171951  
(22)出願日 平成3年(1991)6月18日

(71)出願人 000001144  
工業技術院長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
(74)上記1名の復代理人 弁理士 三浦 進二 (外2名)  
(71)出願人 390021636  
塩水港精糖株式会社  
神奈川県横浜市鶴見区大黒町13番46号  
(74)上記1名の代理人 弁理士 三浦 進二 (外1名)  
(72)発明者 上樹 勇  
茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院  
公害資源研究所  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ベンゼン三置換異性体を分離する方法及び該方法に用いる包接分離用薬剤

(57)【要約】

【目的】 ベンゼン三置換異性体の混合物から異性体を高選択的に分離する。

【構成】 ベンゼン三置換異性体の混合物と、 $\alpha$ -、 $\beta$ -又は $\gamma$ -シクロデキストリンの少なくとも一つの水酸基の水素がグルコシル基やマルトシル基等の特定置換基で置換された置換型シクロデキストリンとを接触させることにより、置換型シクロデキストリンの上記異性体包接錯体を高選択的に形成させ、次いで該包接錯体を溶剤抽出により又は加熱・解離後の分液又は溶剤抽出により該包接錯体から該異性体を脱離する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベンゼン三置換異性体の混合物と、シクロデキストリンの少なくとも一つの水酸基の水素が、グルコシル基、マルトシル基、マルトオリゴ糖残基、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、スルホン酸基、アルキレンスルホン酸基およびカルボキシアルキル基のうちの少なくとも一つで置換された置換型シクロデキストリンとを接触させることにより、置換型シクロデキストリンのベンゼン三置換異性体包接錯体を高選択的に形成させ、次いで当該包接錯体からベンゼン三置換異性体を脱離することを特徴とするベンゼン三置換異性体を分離する方法。

【請求項2】 シクロデキストリンの少なくとも一つの水酸基の水素が、グルコシル基、マルトシル基、マルトオリゴ糖残基、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、スルホン酸基、アルキレンスルホン酸基およびカルボキシアルキル基のうちの少なくとも一つで置換された置換型シクロデキストリンからなるベンゼン三置換異性体包接分離用薬剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は染料、医薬品、工業薬品等の合成原料や反応中間体として有用なベンゼン三置換異性体の効果的な分離法及び該ベンゼン三置換異性体包接分離用薬剤に関する。詳しくは置換型シクロデキストリンがベンゼン三置換異性体をその大きさ及び形状等に応じて高選択的に包接する機能を利用して、かかる置換型シクロデキストリンを分離用薬剤として用い、これとベンゼン三置換異性体混合物を接触させ、生成した包接錯体から高選択的に濃縮されたベンゼン三置換異性体混合物を脱離させ回収する方法、並びにかかる置換型シクロデキストリンからなるベンゼン三置換異性体の包接分離用薬剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ベンゼン三置換異性体の分離は、通常、蒸留あるいは晶析によって行われる。蒸留法では、ベンゼン三置換化合物の各異性体の沸点が一般にかなり近接しているため、精密蒸留を行うが、これは時間がかかり、また消費エネルギーが大きい。一方、晶析法では、共晶点の組成によって、目的化合物を分離できる量が決まり、原料組成がなるべく共晶点から離れていなければ、分離が効果的に行えない。

【0003】また、ベンゼン三置換異性体の分離はガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーによっても行われるが、これらは分析のために行うのが主目的であり、工業的用途で多量の成分分離にこれらの方法を用いるのには適していない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする問題点】本発明は、溶解度の改良を意図して製造されている置換型シクロデキストリン

(2)

2

ンを利用し、ベンゼン三置換異性体を高選択的に分離する新規で経済的な方法を提供することを目的とする。更に、本発明の別の目的は、かかるベンゼン三置換異性体の分離用薬剤を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明によれば、ベンゼン三置換異性体の混合物と、シクロデキストリンの少なくとも一つの水酸基の水素が、グルコシル基、マルトシル基、マルトオリゴ糖残基、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、スルホン酸基、アルキレンスルホン酸基及びカルボキシアルキル基のうちの少なくとも一つで置換された置換型シクロデキストリンとを接触させることにより、前記置換型シクロデキストリンのベンゼン三置換異性体包接錯体を高選択的に形成させ、ベンゼン三置換異性体を回収することを特徴とするベンゼン三置換異性体を分離する方法が提供される。更に、本発明によれば、シクロデキストリンの少なくとも一つの水酸基の水素が、グルコシル基、マルトシル基、マルトオリゴ糖残基、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、スルホン酸基、アルキレンスルホン酸基およびカルボキシアルキル基のうちの少なくとも一つで置換された置換型シクロデキストリンからなるベンゼン三置換異性体包接分離用薬剤が提供される。

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。本発明ではベンゼン三置換異性体の分離用薬剤として $\alpha$ -、 $\beta$ -、または $\gamma$ -シクロデキストリン等の少なくとも一つに水酸基の水素が、グルコシル基、マルトシル基、マルトオリゴ糖残基、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、スルホン酸基、アルキレンスルホン酸基およびカルボキシアルキル基のうちの少なくとも一つで置換された置換型シクロデキストリンを用いる。

【0007】本明細書で「スルホン酸基」とは、遊離酸の形は勿論のこと、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、低級アミン、エタノールアミン等の塩の形をも含めた意味である。また、「カルボキシアルキル基」の「カルボキシル部分」についても、上記「スルホン酸基」の場合と同様の意味である。また、アルキレンスルホン酸基のアルキレンの炭素数は、1ないし5が好ましく、該アルキレンは直鎖状でも分岐状でもよい。カルボキシアルキル基の炭素数は、1ないし6が好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。

【0008】これらの置換型シクロデキストリンは、不置換シクロデキストリン類や他の置換基を有するシクロデキストリン誘導体を用いる場合と比べて、それ自体及びそのベンゼン三置換異性体との包接錯体の水への溶解度が大きいので、分離プロセス全体が簡単になるという著しい利点がある。例えばスラリー状態にしなくても高濃度水溶液として扱うことができる。また、包接錯体生成時に沈澱することがなく、固液分離の操作が不要である。

【0009】本発明で使用する置換型シクロデキストリンのうち、特にグルコシルーシクロデキストリンやマルトシルーシクロデキストリン等による包接化は、既に食品分野等に応用されているが、本発明のようにベンゼン三置換異性体の分離を目的としてこれらの置換型シクロデキストリンの包接錯体生成能を利用した例はない。

【0010】本発明で扱うベンゼン三置換体化合物としては、一般的に水に溶解し難いものが好ましい。例えば、置換基がアルキル基（メチル基、エチル基等）、ニトロ基、ハロゲン原子等から成るベンゼン三置換化合物で、具体的にはトリメチルベンゼン（即ちメシチレン、ヘミメリテン、プソイドクメン）、ジメチルニトロベンゼン、クロロニトロトルエン等が挙げられる。さらに、キシレノール異性体も本発明の方法により分離可能である。

【0011】本発明においては、前記置換型シクロデキストリンを水に溶解させ、得られる水溶液にベンゼン三置換異性体の混合物を加え、激しく攪拌または振盪する。置換型シクロデキストリンの濃度は水に対し、5～100重量%であるのが好ましいが、更に好ましくは10～30重量%である。置換型シクロデキストリン溶液とベンゼン三置換異性体混合物の混合割合は、ベンゼン三置換異性体のモル数が置換型シクロデキストリンのその1～10倍になるようにするのが好ましい。ベンゼン三置換異性体混合物が液体状態でないときは、置換型シクロデキストリンに包接されにくい適当な溶媒に溶かして、溶液状態にすることが望ましい。攪拌または振盪はできるだけ激しく、数秒から数十分間行うのが好ましい。なお、包接反応温度は10～40℃が好ましく、更に好ましくは20～30℃とする。攪拌または振盪終了後、適当な方法で油水分離を行う。例えば、数分間遠心分離を行ったり、或いは塩を加える等の液-液抽出において油層と水層との分離性の向上に用いられる公知の手段を用いることができる。

【0012】油水分離により得られる水層に溶解している包接錯体からベンゼン三置換異性体を得るためには、シクロデキストリン包接錯体は60～70℃以上の水溶液中では解離するという公知の事実に基づき、水層を6\*

\* 0℃以上に加熱することによって、包接されたベンゼン三置換化合物を解離させ、水層から分離（例えば、静置・分液又は溶剤抽出により）させるか、或いは置換型シクロデキストリンに包接され難く、水に溶解し難い比較的低沸点の揮発性有機溶媒、例えばジエチルエーテル、*n*-ヘキサン等を用い、常温ないし60～70℃の加温下で、ベンゼン三置換化合物を有機層に抽出する。この有機層から有機溶媒を揮発させると、目的とするベンゼン三置換化合物が得られる。一方、水層は透明な置換型シクロデキストリン水溶液となる。

【0013】1回の包接化及び脱離操作ではベンゼン三置換異性体の分離が不十分で、他の成分も混ざって分分離物の用途上不都合な場合、包接・分離操作を経て得られたベンゼン三置換異性体混合物を原料として、更に包接・分離操作を繰り返すことによって、目的とするベンゼン三置換化合物の純度を高めることができる。

【0014】以上の全過程において、本発明に用いる置換型シクロデキストリン自体は分解することがないので、回収再利用が可能である。

【0015】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0016】実施例1

モノグルコシルー $\alpha$ -シクロデキストリン0.568gを水5.0gに溶解し、メシチレン、プソイドクメン、ヘミメリテンの等重量混合物0.601gを加えた。

【0017】25℃で30分間攪拌した後、反応生成物を3,000rpmで5分間遠心分離にかけてから水層を取り出し、これとジエチルエーテルを振り混ぜ、エーテル層からエーテルを揮発させて有機化合物を得た。

【0018】本実施例における成分の組成変化を表1に示した。これはキャピラリーガスクロマトグラフ法を利用して分析したもので、表中の数字は重量百分率を示す。

【0019】

【表1】

	原料	抽出油分
メシチレン	33.3%	9.0%
プソイドクメン	33.3%	10.9%
ヘミメリテン	33.3%	80.1%

【0020】実施例2

モノグルコシルー $\alpha$ -シクロデキストリンの代わりにモノグルコシルー $\beta$ -シクロデキストリン0.648gを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す

※す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

【0021】

【表2】

	原料	抽出油分
メシチレン	33.3%	14.5%
ブソイドクメン	33.3%	67.6%
ヘミメリテン	33.3%	17.9%

## 【0022】実施例3

モノグルコシル- $\alpha$ -シクロデキストリンの代わりにモノマルトシル- $\beta$ -シクロデキストリン0.729gを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表3に示\*10

\*す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

【0023】

【表3】

	原料	抽出油分
メシチレン	33.3%	12.0%
ブソイドクメン	33.3%	71.9%
ヘミメリテン	33.3%	16.1%

## 【0024】実施例4

モノグルコシル- $\alpha$ -シクロデキストリンの代わりにメチル- $\beta$ -シクロデキストリン0.656gを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表4に示す。表中※

※の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

【0025】

【表4】

	原料	抽出油分
メシチレン	33.3%	13.1%
ブソイドクメン	33.3%	53.6%
ヘミメリテン	33.3%	33.3%

## 【0026】実施例5

モノマルトシル- $\beta$ -シクロデキストリン0.365gを水2.5gに溶解し、メシチレンとブソイドクメンの等重量混合物0.309gを加えた。以下、実施例1と★

★同様に行った。結果を表5に示す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

【0027】

【表5】

	原料	抽出油分
メシチレン	50.0%	17.6%
ブソイドクメン	50.0%	82.4%

## 【0028】実施例6

モノグルコシル- $\alpha$ -シクロデキストリン0.568gを水5.0gに溶解し、1, 3, 5-トリクロロベンゼン(1, 3, 5-TCB), 1, 2, 4-TCB, 1, 2, 3-TCBの等重量混合物0.912gを加えた。☆

☆以下、実施例1と同様に行った。結果を表6に示す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

【0029】

【表6】

	原料	抽出油分
1, 3, 5-TCB	33.3%	20.7%
1, 2, 4-TCB	33.3%	21.1%
1, 2, 3-TCB	33.3%	58.2%

## 【0030】実施例7

モノマルトシルーβ-シクロデキストリン0.365g  
を水2.5gに溶解し、1, 3, 5-トリクロロベンゼン(1, 3, 5-TCB), 1, 2, 4-TCB、1, 2, 3-TCBの等重量混合物0.456gを加えた。\*

	原料	抽出油分
1, 3, 5-TCB	33.3%	14.3%
1, 2, 4-TCB	33.3%	49.4%
1, 2, 3-TCB	33.3%	36.3%

## 【0032】実施例8

モノグルコシルーα-シクロデキストリン0.568g  
を水5.0gに溶解し、2-ニトロ-m-キシレン(2-ニトロ-m-Xy)、4-ニトロ-m-Xy、5-ニトロ-m-Xyの等重量混合物0.766gを加えた。※

	原料	抽出油分
2-ニトロ-m-Xy	33.3%	86.7%
4-ニトロ-m-Xy	33.3%	3.8%
5-ニトロ-m-Xy	33.3%	9.5%

## 【0034】実施例9

モノマルトシルーβ-シクロデキストリン0.365g  
を水2.5gに溶解し、2-ニトロ-m-キシレン(2-ニトロ-m-Xy)、4-ニトロ-m-Xy、5-ニトロ-m-Xyの等重量混合物0.390gを加えた。★

	原料	抽出油分
2-ニトロ-m-Xy	33.3%	16.4%
4-ニトロ-m-Xy	33.3%	70.5%
5-ニトロ-m-Xy	33.3%	13.1%

## 【0036】実施例10

モノマルトシルーβ-シクロデキストリン0.365g  
を水2.5gに溶解し、4-クロロ-2-ニトロトルエン(4-クロロ-2-NT)と4-クロロ-3-NTの等重量混合物0.487gを加えた。以下、実施例1と☆

	原料	抽出油分
4-クロロ-2-NT	50.0%	39.0%
4-クロロ-3-NT	50.0%	61.0%

## 【0038】実施例11

メチルーβ-シクロデキストリン0.656gを水5.1gに溶解し、4-クロロ-2-ニトロトルエン(4-

\*以下、実施例1と同様に行った。結果を表7に示す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

## 【0031】

## 【表7】

※以下、実施例1と同様に行った。結果を表8に示す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

## 【0033】

## 【表8】

★以下、実施例1と同様に行った。結果を表9に示す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

## 【0035】

## 【表9】

☆同様に行った。結果を表10に示す。表中の数字は、実施例1におけると同様の意味である。

## 【0037】

## 【表10】

クロロ-2-NT)と4-クロロ-3-NTの等重量混合物0.864gを加えた。以下、実施例1と同様に行った。結果を表11に示す。表中の数字は、実施例1に

おけると同様の意味である。

【0039】

\*【表11】

\*

	原料	抽出油分
4-クロロ-2-NT	50.0%	33.8%
4-クロロ-3-NT	50.0%	66.2%

【0040】実施例12

モノマルトシルーβ-シクロデキストリン0.365g  
を水2.5gに溶解し、2,4-ジニトロトルエン  
(2,4-DNT)と2,6-DNTの等重量混合物  
(固体)を等重量のメシチレンに溶解した溶液0.47※

※3gを加えた。以下、実施例1と同様に行った。結果を  
表12に示す。表中の数字は、実施例1における同様の  
意味である。

【0041】

【表12】

	原料	抽出油分
2,4-DNT	50.0%	74.3%
2,6-DNT	50.0%	25.7%

【0042】実施例13

モノグルコシルーα-シクロデキストリン0.568g  
を水5.0gに溶解し、2,3-キシレノール、3,4-  
キシレノール及び3,5-キシレノールの等重量混合  
物(固体)を等重量のジエチルエーテルに溶解した溶液★

★1.224gを加えた。以下、実施例1と同様に行っ  
た。結果を表13に示す。表中の数字は、実施例1にお  
けると同様の意味である。

【0043】

【表13】

	原料	抽出油分
2,3-キシレノール	33.3%	25.0%
3,4-キシレノール	33.3%	28.2%
3,5-キシレノール	33.3%	46.8%

【0044】実施例14

モノマルトシルーβ-シクロデキストリン0.365g  
を水2.5gに溶解し、2,3-キシレノール、3,4-  
キシレノール及び3,5-キシレノールの等重量混合  
物(固体)を等重量のジエチルエーテルに溶解した溶液☆

☆0.627gを加えた。以下、実施例1と同様に行っ  
た。結果を表14に示す。表中の数字は、実施例1にお  
けると同様の意味である。

【0045】

【表14】

	原料	抽出油分
2,3-キシレノール	33.3%	27.9%
3,4-キシレノール	33.3%	59.2%
3,5-キシレノール	33.3%	12.9%

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、ベンゼン三置換異性体  
混合物から各成分を包接化反応と液-液抽出の簡便な操  
作で高選択的に分離することができる。また、目的物抽◆

◆出後の置換型シクロデキストリンは繰り返し包接化・抽  
出操作に使用することができるので、低コストでベンゼ  
ン三置換異性体を分離することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 7 C 37/88		9159-4H		
39/07		9159-4H		
205/07		7188-4H		
205/12		7188-4H		
C O 8 B 37/16		7329-4C		

(72) 発明者 高橋 英樹  
神奈川県横浜市鶴見区大黒町13番46号 塩  
水港精糖株式会社内